

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-111659

(43)Date of publication of application : 24.04.1990

(51)Int.Cl.

C04B 35/16

(21)Application number : 63-265720

(71)Applicant : MITSUI ENG & SHIPBUILD CO LTD

(22)Date of filing : 21.10.1988

(72)Inventor : MORINAGA KENJI  
KUMADA MAKOTO

### (54) PRODUCTION OF LOW -THERMAL EXPANSION CORDIERITE

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain low-thermal expansion cordierite having small coefficient of thermal expansion and exceedingly excellent resistance to thermal shock consisting of  $\alpha$ -cordierite single phase by restricting condition in temperature dropping of melt after heating and melting cordierite composition.

CONSTITUTION: A cordierite composition is heated and molten, then dropped the temperature to 900-1100° C in a rate of temperature drop slower than 1.5° C/sec, thus maintained at the temperature to afford the cordierite consisted of  $\alpha$ -cordierite single phase. Heating to obtain melt is preferably at 1550-1650° C for about 1-2 hour. Usually,  $\alpha$ -cordierite single phase is generated by holding at said range of temperature for about 4-5 day. ZrO<sub>2</sub> may be added to cordierite composition as nucleus generating agent for enhancing production efficiency and the adding amount is preferably about 3-5wt.% to the cordierite composition. In said case, the above-mentioned holding time is shortened to about 2-3 day.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-111659

⑮ Int.Cl.<sup>3</sup>

C 04 B 35/16

識別記号

A

庁内整理番号

8924-4G

⑬ 公開 平成2年(1990)4月24日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 低熱膨張コージェライトの製造方法

⑯ 特 願 昭63-265720

⑰ 出 願 昭63(1988)10月21日

⑱ 発 明 者 森 永 健 次 福岡県春日市春日公園6目1番地

⑲ 発 明 者 熊 田 誠 岡山県玉野市日比1丁目5番30号

⑳ 出 願 人 三井造船株式会社 東京都中央区築地5丁目6番4号

㉑ 代 理 人 弁理士 重 野 剛

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

低熱膨張コージェライトの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) コージェライト組成物を加熱溶融した後、1.5℃/secより遅い降温速度にて900~1100℃の温度に降温し、この温度に維持してα-コージェライト単一相のコージェライトを得ることを特徴とする低熱膨張コージェライトの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は低熱膨張コージェライトの製造方法に係り、特に熱膨張係数が著しく小さく、耐熱衝撃性に優れた低熱膨張コージェライトを、工業的に製造する方法に関する。

〔従来の技術〕

コージェライトは熱膨張が小さく、急熱急冷に対する抵抗性、即ち、耐熱衝撃性が著しく高いことから、従来より耐熱食器、電熱用耐火材、化学

工業用装置材料、その他電気絶縁用磁器、耐電弧磁器、抵抗器ボビン等として、幅広い分野において各種用途に供されている。

従来、コージェライトの製造方法としては、焼結法、ガラス結晶化法が採用されている。これらのうち、ガラス結晶化法としては、ガラス粉末結晶化法とガラスブロック結晶化法との2手法がある。ガラス結晶化法はコージェライトの組成物を溶融後、急冷してガラスを得て、そのガラスを粉砕して成形した後、もう一度1000~1100℃まで温度を上げて結晶化させる方法である。また、ガラスブロック結晶化法は、ガラスブロック体の成形を行った後に、同様に結晶化させる方法である。

ところで、高温型コージェライトセラミックス( $\alpha$ -2MgO・2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・5SiO<sub>2</sub>)、即ちα-コージェライトが低熱膨張であり、耐熱衝撃性に優れることは、その結晶の熱膨張異方性に起因している。即ち、コージェライト結晶はa軸方向の熱膨張係数が正であるのに対し、c軸方

向の熱膨張係数が負であるため、構成結晶の熱膨張が平均化される多結晶体では低膨張特性を示す。

しかしながら、コーゼライトは高温で部分的に液相を生成していくため、焼結法により純度の高い $\alpha$ -コーゼライト単一相からなる緻密な多結晶焼結体を得ることは難しい。焼結法では、 $\alpha$ -コーゼライトを得るための仮焼温度範囲が狭いことから、温度制御が難しい上に、焼結温度も高く工業的に不利である。即ち、1200℃以下ではクリストバライト、コランダム、スピネルなどの結晶が生成する。1400℃での仮焼により $\alpha$ -コーゼライトとなるので、仮焼した粉末を成形し、高温(1450℃)で焼成することにより、 $\alpha$ -コーゼライトの焼結体を得られる。しかしながら1500℃以上の高温ではムライト等の結晶を生じるようになる。

焼結法における焼結温度を下げるために金属アルコキシド法による高純度コーゼライト粉末の合成及びその焼結などが試みられており、緻密な

$\text{SiO}_2$  ( $\text{MgO} \cdot 0.8 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.7 \text{SiO}_2$ ) の組成のガラスの結晶化について詳細を検討しており、この系では分相が存在し、その結晶化が核生成—成長型で制御された等温変態により起こることを指摘している(J. Am. Ceram. Soc., 58, 163-169, 1975あるいは同61, 199-204, 1978)。ここで、特に核生成促進剤として $\text{ZrO}_2$ を添加したときには、結晶相の粒径は、コロイド状態で存在する $\text{ZrO}_2$ 粒子により支配されるとしている。この研究の中では1150℃で1週間等温保持することにより、高温型コーゼライトと $\text{ZrO}_2$ よりなるガラスセラミックスが得られているが、原料組成がコーゼライト組成よりずれているため、多くのガラス相も含んでいるものと考えられる。

更に、コーゼライト初晶域にある16.7重量% $\text{MgO}$ -22.3重量% $\text{Al}_2\text{O}_3$ -61重量% $\text{SiO}_2$ 組成のガラスの結晶化について、表面より結晶化が起こることも報告されている(深協, 96, 247-252, 1988)。

焼結体を得られてはいるが、満足し得る熱膨張特性が得られることについては報告がなされていない。

また、コーゼライト組成の融体は、水冷程度の冷却によりガラス化可能であるため、コーゼライト組成ガラス粉末の焼結及び結晶化も行われており、緻密化を促進するためにホットプレスを採用することにより熱膨張係数が $1.13 \sim 1.70 \times 10^{-6} \text{℃}^{-1}$ のコーゼライトセラミックスが得られたとの報告もある。更に近年では機械的特性の向上を目的として、ムライトとの複合化も多く試みられている。

このような焼結法以外にも、バルク状試料についてガラス結晶化法により $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスセラミックスを作成したとの報告例も多くある。この際、結晶化のための核生成促進剤として $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 等が一般に用いられている。

例えばW. Zdaniewskiは10重量% $\text{MgO}$ -20重量% $\text{Al}_2\text{O}_3$ -70重量%

[発明が解決しようとする課題]

上記従来技術の項で述べたように、従来のコーゼライトの製造方法のうち、焼結法では、焼成温度範囲が狭いことから、温度制御が難しく、また、高温焼結を要し、工程が複雑であるなどの欠点がある。

また、ガラス結晶化法はガラス化及び再加熱が必要であるため、工程が複雑である。しかも、ガラス結晶化法により作製したコーゼライトガラスセラミックスでは、核生成剤を添加しない場合には表面より結晶化が起こることが多く、均一なものが得にくい上に、核生成剤を用いた場合にも、コーゼライト単一相よりなり、かつ熱膨張係数が $1.0 \times 10^{-6} \text{℃}^{-1}$ 以下のものは得られていないのが現状である。

本発明は上記従来の問題点を解決し、 $\alpha$ -コーゼライト単一相よりなり、熱膨張係数が小さく、著しく耐熱衝撃性に優れた低熱膨張コーゼライトを製造することができる方法であって、低い熱処理温度で実施でき、しかも熱処理温度範囲

も広く、処理工程も簡略化された低熱膨張コージェライトの製造方法を提供することを目的とする。

[課題を解決するための手段]

本発明の低熱膨張コージェライトの製造方法は、コージェライト組成物を加熱溶融した後、 $1.5^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ より遅い降温速度にて $900\sim 1100^{\circ}\text{C}$ の温度に降温し、この温度に維持して $\alpha$ -コージェライト単一相のコージェライトを得ることを特徴とする。

ところで、融液を冷却して凝固させる融液凝固法は、主として冷却速度を遅くして大きな単結晶を成長させる目的で従来より実施されており、最近ではこの方法を利用してスポジュメンなどの融液の一方凝固による配向性多結晶体の製法が報告されている。

融液凝固法は、ガラス結晶化法のようにガラス化及び再加熱を必要としないため、工程が簡略化できるという利点があるが、融液凝固法をコージェライトに利用した報告はない。これは、コー

物を調製する。コージェライト組成は理想的には $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$  (13.8重量%  $\text{MgO}$  - 34.8重量%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 51.4重量%  $\text{SiO}_2$ ) であるが、 $\text{MgO}$  9.5~26.0重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  17.2~35.0重量%、 $\text{SiO}_2$  49.0~67.4重量%程度の範囲ならば採用できる。出発原料としては、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、二酸化珪素の純粋試薬、或いは、タルク、カオリン、粘土、マグネサイト、クロライト等の天然材料等を用いることができる。

このような出発原料を所望の組成となるように調合し、十分に粉碎混合する。得られた混合物は次いで加熱し溶融して融液とする。このコージェライト組成物の融液を得るための加熱温度としては特に制限はないが、 $1550\sim 1650^{\circ}\text{C}$ 程度が適当である。また、その加熱時間は1~2時間程度が適当である。加熱温度が低過ぎたり、加熱時間が短か過ぎる場合には、十分に均一な融液が得られない場合がある。逆に、過度に加熱温度が

ジェライト融液を単純に冷却するだけでは、 $\alpha$ -コージェライト (以下、「 $\alpha$ -C」と略記する。) 単一相は得られず、ムライト (以下、「Mu」と略記する。)、プロトエンスタイト ( $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 、以下、「Pr」と略記する。)、クリストバライト ( $\text{SiO}_2$ 、以下「Cr」と略記する。) などが品出するためである。

本発明者らは、融液凝固法による $\alpha$ -C単一相の作製のための基礎実験として、コージェライト組成融液のCCT (Continuous Cooling Temperature) 図、TTT (Time Temperature Transformation) 図を作成し、冷却速度や過冷却液体中の等温熱処理に依存して品出する結晶相を明らかにすることにより、融液凝固法により $\alpha$ -C単一相を得る熱処理条件を確立して、本発明を完成させた。

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明においては、まずコージェライト組成となるように原料を調合して、コージェライト組成

高く、また、加熱時間が長いと、処理コストの高騰を招き好ましくない。

次いで得られた融液は、 $1.5^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ より遅い降温速度で $900\sim 1100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲にまで冷却し、 $900\sim 1100^{\circ}\text{C}$ の温度領域で保持、好ましくは等温保持して、 $\alpha$ -C単一相を生成させる。

降温速度が $1.5^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ よりも速いとガラス化が起きる。降温速度は遅いほど $\alpha$ -Cの生成に好適であるが、過度に降温速度を遅くすると、製造効率が低下するため、工業的に不利である。従って、降温速度は $5.0\sim 2.0^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ とするのが好ましい。

このような降温速度にて融液を冷却後、 $900\sim 1100^{\circ}\text{C}$ で、好ましくは $950\sim 1075^{\circ}\text{C}$ の温度で保持することにより $\alpha$ -C単一相の結晶が生成する。通常の場合、 $\alpha$ -C単一相は、上記温度範囲に4~5日程度保持することにより生成する。

なお、本発明においては、この $\alpha$ -C単一相の

生成効率を高めるために、コージェライト組成物に核生成剤として酸化ジルコニウム  $ZrO_2$  を添加しても良い。 $ZrO_2$  の添加により  $\alpha-C$  の結晶化が促進されるが、 $ZrO_2$  の過剰添加は、逆に  $\alpha-C$  の晶出を抑えることとなる。従って、 $ZrO_2$  の添加量はコージェライト組成物に対して10重量%未満、好ましくは3~5重量%とするのが好適である。 $ZrO_2$  の添加により、 $\alpha-C$  単一相の生成に要する時間は、通常の場合、2~3日程度に短縮される。

このような本発明の方法により得られるコージェライトは、 $\alpha-C$  単一相よりなり、平均熱膨張係数が約  $0.88 \times 10^{-6}/^{\circ}C$  の著しく低熱膨張のものであり、従来の焼結法で得られるコージェライトの熱膨張係数(通常  $1.7 \sim 2.07 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ )やガラス結晶化法により得られるコージェライトの熱膨張係数(通常  $1.4 \sim 1.8 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ )に比べて著しく小さいものである。

#### [作用]

等温保持の炉中で約2時間溶融し、均一化した後、得られた融液を  $5^{\circ}C/sec$  の降温速度で  $1000^{\circ}C$  まで降温し、 $1000^{\circ}C$  に等温保持された炉中に保持した。

6時間、1日、2日又は4日の  $1000^{\circ}C$  等温保持において得られた結晶相を粉末X線回折により調べ、結果を第1図に示した。なお、粉末X線回折は、 $CuK\alpha$  線による晶出結晶相の同定により行なった。

比較のため、融液を  $1200^{\circ}C$  まで降温し、 $1200^{\circ}C$  で等温保持したこと以外は上記と同様にして熱処理を行ない、20分、3時間又は24時間の各保持時間に対して生成する結晶相をX線回折により調べ、結果を第2図に示した。

第1図及び第2図より、次のことが明らかである。

即ち、 $1200^{\circ}C$  で保持すると初品として  $Mu$  が晶出し、保持時間が長くなるにつれて  $Pr$  が晶出し、最終的に残存した  $SiO_2$  が  $Cr$  に結晶化している。これに対し、 $1000^{\circ}C$  で等温保持し

本発明の方法によれば、融液凝固法により  $\alpha-C$  単一相よりなる、従って熱膨張係数の著しく小さいコージェライトが得られる。

本発明による融液凝固法は、 $\alpha-C$  単一相を得るための熱処理温度が低く、また熱処理温度範囲も広い上に、処理工程数が少なく、処理操作も簡単である。

#### [実施例]

以下に実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。

##### 実施例1

特級試薬の酸化マグネシウム ( $MgO$ )、酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ )、二酸化珪素 ( $SiO_2$ ) を原料として、これらをコージェライトの理想組成  $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$  となるように秤量し、アルミナ磁器乳鉢で十分に混合した。得られた混合物を、一端を封じた直径5mm、長さ7mmの石英管に3~4cmの高さまで積み込み、 $500^{\circ}C$  で等温保持の炉中で約3時間乾燥させた。その後、約  $1570^{\circ}C$

の場合は  $Mu$ 、 $Pr$ 、 $Cr$  の晶出が認められず、 $\mu-C$  と  $\alpha-C$  が晶出しており、保持時間が12時間までは各結晶の晶出量が増大するが、それ以降は  $\alpha-C$  の晶出量が増加し  $\mu-C$  の晶出量が減少し、4日保持のものでは  $\alpha-C$  単一相が得られることがわかる。

なお、実施例1において、各保持時間毎に得られた凝固物の破断面をエメリー紙で研磨した後、2%フッ酸に2分間浸漬エッチングしたものについて、光学顕微鏡観察を行なって、 $1000^{\circ}C$  で等温保持したときの時間経過に伴う組織変化を調べ、上記X線回折結果と照らし合わせたところ、6時間等温熱処理した試料でみられる樹脂状の結晶が  $\mu-C$  相と考えられ、経過するに従って  $\mu-C$  相は減少し  $\alpha-C$  結晶と思われる白い結晶が増大していく過程が見られた。4日間保持した試料では  $\alpha-C$  単一相になっているものとみなされた。

##### 実施例2

実施例1において、核生成剤として酸化ジルコ

ニウム ( $ZrO_2$ ) をコージェライト組成に対し、5重量%添加し、等温保持を900～1450℃の温度範囲において50℃毎に行ない、各々の温度領域において得られる結晶相を調べた。即ち、各温度の処理にて得られた試料について、TTT曲線、CCT曲線を求め、X線回折の結果を含めて結晶状態図を作製し、結果を第3図に示した。

なお、CCT曲線とTTT曲線は、ホットサーモカップル法によって作成した。TTT曲線は、試料を熱電対形成させたフィラメント上で溶解した後、融点以下の一定温度に急冷(約200 K/s)、等温保持して、過冷却液体からの結晶の品出を実体顕微鏡を通して直接観察しながら、結晶化開始と終了の温度(T)と時間(t)を測定して求めた。CCT曲線は、所定の冷却速度で冷却する過程での結晶の品出を実体顕微鏡で観察しながら、結晶化開始の温度(T)と時間(t)を測定して求めた。

第3図中、実線は結晶化開始曲線を、破線は約

15%結晶化曲線を示している。また、一点鎖線は異なる結晶相が得られる領域の境界温度を示している。また、 $\mu-C$ は $\mu$ -コージェライトを、 $G$ はガラスを示す。

第3図から明らかなように、結晶化曲線のノーズは1200℃付近に存在し、この温度付近で結晶化速度が最大であった。また、1100℃以上の温度で等温保持すると、先のX線結果からもわかるように、 $Mu$ 、 $Pr$ 、 $Cr$ の順で結晶が晶出し、最終的に、この3種の結晶が共存するセラミックスが得られる。

900～1100℃の領域で等温保持すると $\mu-C$ が晶出し、最終的には $\alpha-C$ 単一相が得られる。900℃以下で等温保持すると $\mu-C$ 単一相が得られる。

このように融液からの冷却速度のみを制御する従来の融液凝固法では、 $\alpha-C$ 単一相を得ることは不可能である。これに対し、本発明に従って、過冷却液体中での熱処理温度を制御することにより、 $\alpha-C$ 単一相を得ることが可能である。

### 実施例3

コージェライト組成の融液(1570℃)に核生成剤として $ZrO_2$ を、1(No. 2)、5(No. 3)又は10(No. 4)重量%加えた試料No. 1～4(No. 1は $ZrO_2$ 添加せず。)を5℃/secで、1000℃まで降温し、1000℃で等温保持した時の $\alpha-C$ のX線回折ピークの時間に伴う強度変化を求め、結果を第4図に示した。

第4図より $ZrO_2$ 添加量の増加に伴い $\alpha-C$ 結晶化が速くなることがわかる。しかし、10重量%以上の $ZrO_2$ の添加は逆に $\alpha-C$ の品出を抑える結果となった。

この結果から、 $\alpha-C$ 単一相を安定にかつ速く品出させるためには、10重量%未満、好ましくは5重量%程度の $ZrO_2$ 添加が効果的であることが明らかである。

### 実施例4

コージェライト組成の融液(1570℃)に $ZrO_2$ を5重量%添加したものを、5℃/

secで1000℃まで降温し、1000℃にて所定時間保持し、得られた試料の熱膨張率を測定し、結果をガラスの熱膨張率と共に第5図に示した。

また比較のため、粉末焼結法(仮焼:1400℃×2時間。本焼:1450℃×3時間)で得られた試料についても熱膨張率を測定し、上記方法にて96時間処理で得られた試料の結果と共に、第6図に示した。

なお、熱膨張率の測定は、直径5mm以内、長さ10～20mmの丸棒状又は角状にエメリー紙で研磨したものを熱膨張試料とし、理学電気株式会社製のTMA-8140型で標準試料(アルミナ)との比較測定を行う示差膨張測定方式により行ない、試料間の伸縮の差を作動トランスで検出した。測定は、室温20～30℃から1000℃まで昇温速度10℃/minで行った。

第5図より次のことが明らかである。

即ち、ガラス及び12時間試料では軟化を示しており、これは、残存するガラス相の影響である

と考えられる。また、X線回折結果、及び本実施例の熱膨張測定結果から、通常の場合、1000℃で約48時間等温保持することにより、100%結晶化した $\alpha$ -C単一相が得られる。

なお、 $ZrO_2$ 無添加のコーゼライトの熱膨張測定を行なった結果も、5重量% $ZrO_2$ を添加したものと同様の傾向を示しており、 $ZrO_2$ の添加による熱膨張への影響はないものと考えられる。

また、第6図より、本発明の方法により得られるコーゼライトは、従来の焼結法により得られるコーゼライトよりも、格段に優れた低熱膨張性を示すことが明らかである。

なお、実施例4の96時間試料、及び焼結法（仮焼：1400℃×3時間。本焼：1450℃×2時間）による試料の平均熱膨張係数を、焼結法、ガラス粉末結晶化法及びガラスブロック結晶化法の平均熱膨張係数の文献値と共に第1表に示す。

第1表より、本発明の方法で得られるコーゼ

③ 熱処理温度範囲が広い。

④ ②、③より、処理操作が容易である。

等の効果が得られる。

しかも、製造されるコーゼライトは $\alpha$ -C単一相よりなるため、著しく優れた低熱膨張性を示し、このため耐熱衝撃性に優れたものとなる。また、このように低熱膨張性であることから、誘電率も低いものが得られる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図及び第2図は実施例1において得られた試料の粉末X線回折結果を示すグラフ、第3図は実施例2において得られた試料のCCT曲線及びTTT曲線を示すグラフ、第4図は実施例3で得られた試料のX線回折ピークの強度変化を示すグラフ、第5図及び第6図は実施例4で得られた試料の熱膨張率の測定結果を示すグラフである。

代理人 弁理士 重 野 剛

ライトは、極めて低熱膨張性に優れたものであることが明らかである。

第 1 表

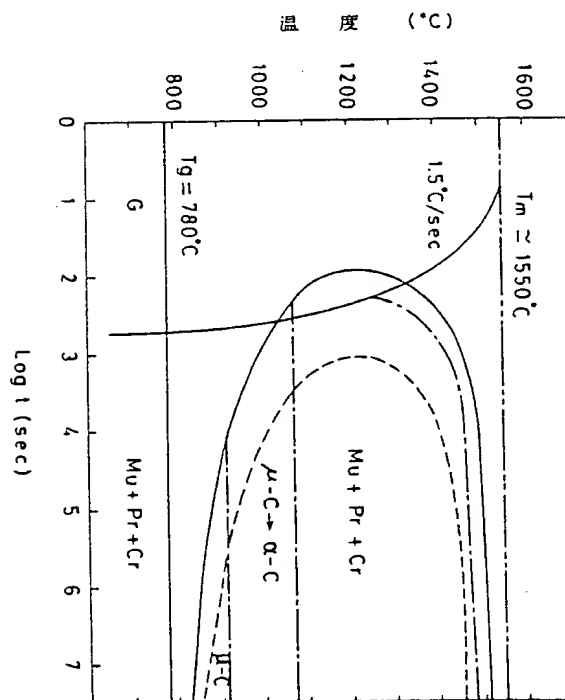
作 製 方 法	平均熱膨張係数 ( $\times 10^{-6}/^{\circ}C$ )
焼 結 法	2.07
焼 結 法 (文献値)	1.70
ガラス粉末結晶化法 (文献値)	1.80
ガラスブロック結晶化法 (文献値)	1.40
本 発 明 方 法	0.88

〔発明の効果〕

以上詳述した通り、本発明の低熱膨張コーゼライトの製造方法によれば、融液凝固法により $\alpha$ -C単一相よりなる低熱膨張コーゼライトを容易に製造することができる。

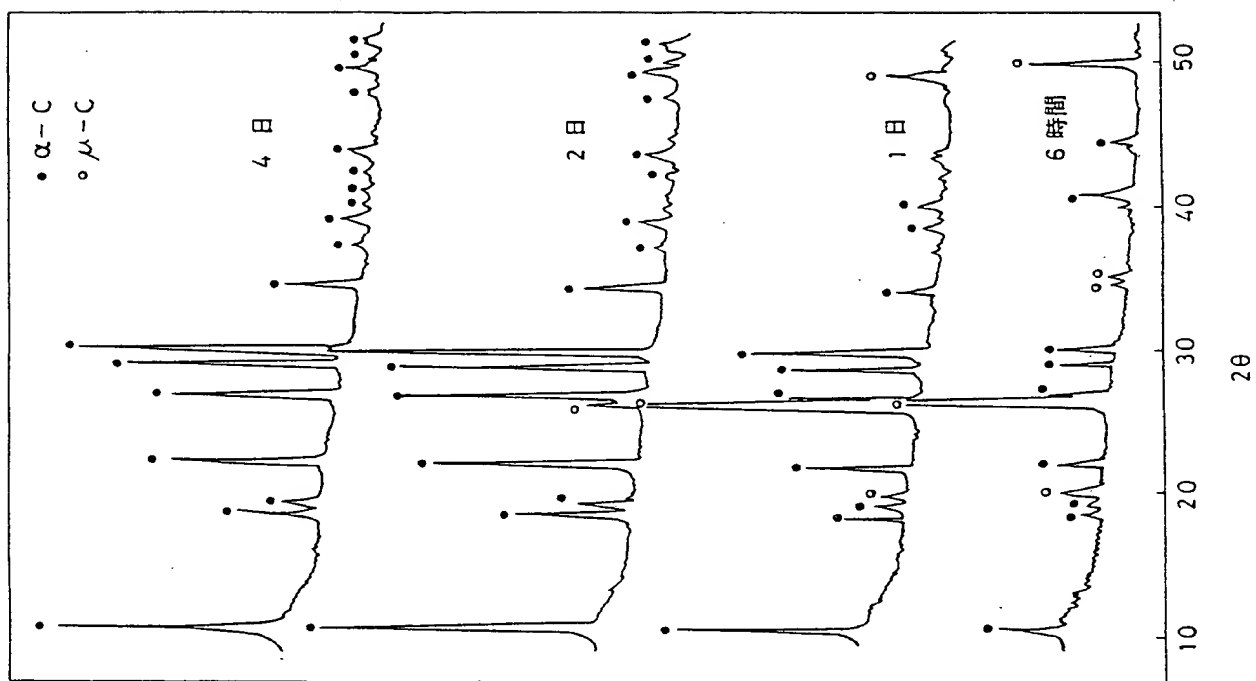
本発明の方法は融液凝固法によるため、

- ① 処理工程数が少なく、工程の簡略化が図れる。
- ② 熱処理温度が低い。

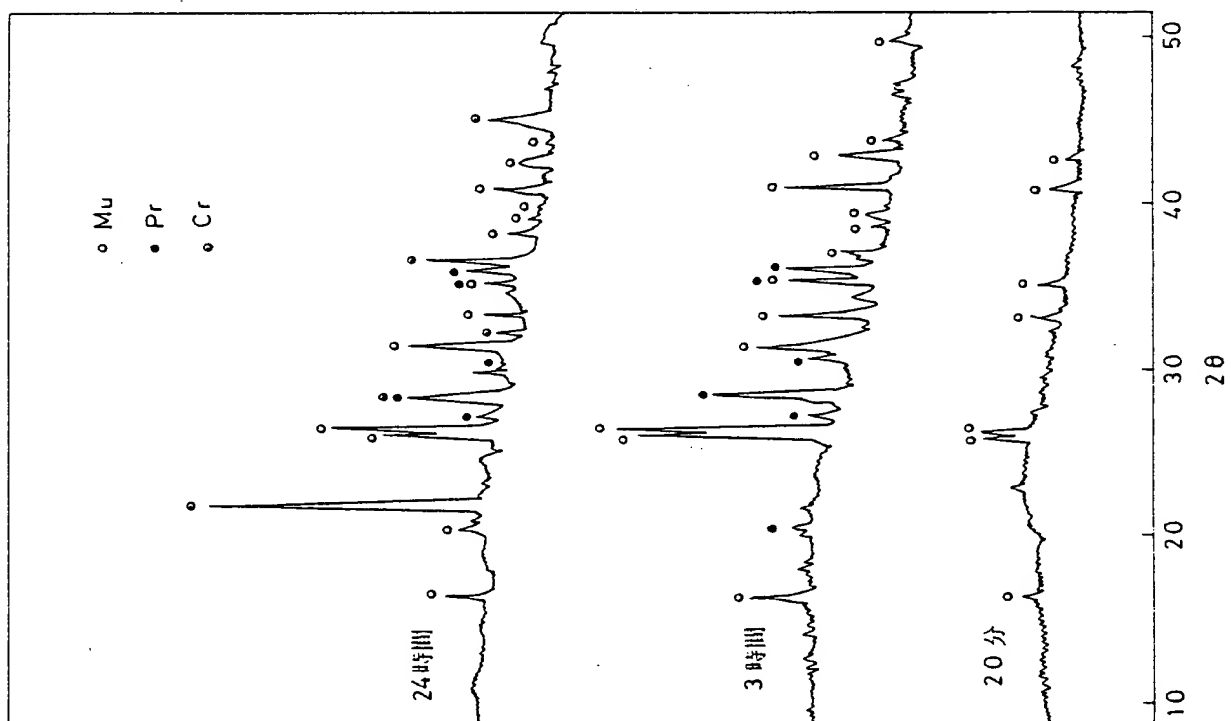


第3図

第1図

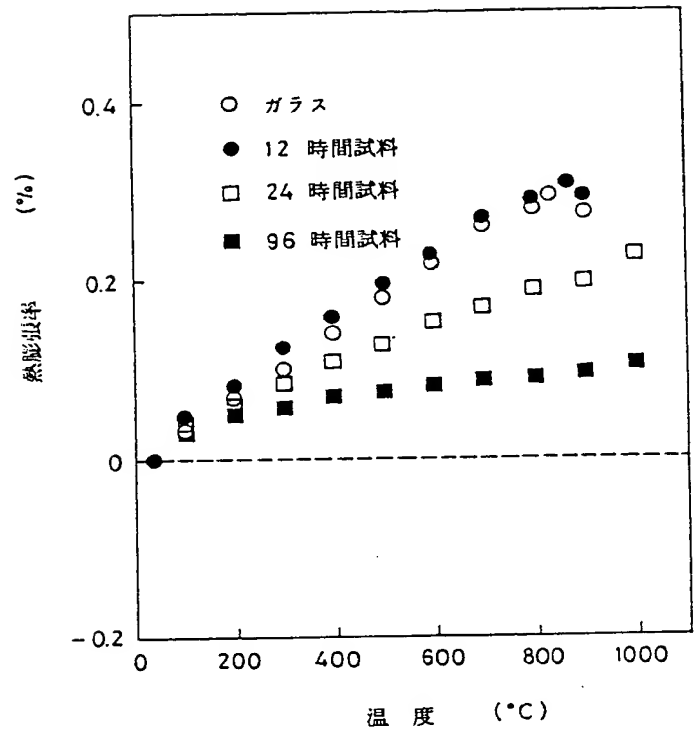


第2図

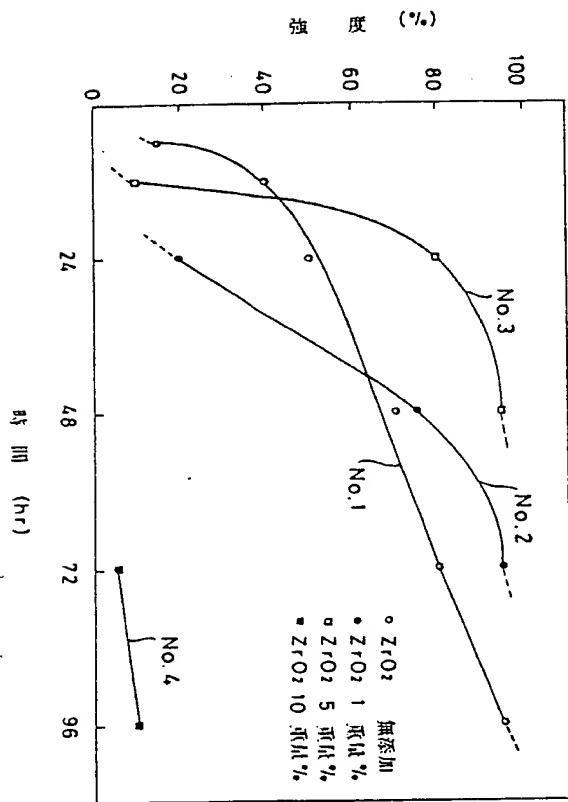




第 5 図



第 4 図



第 6 図

